

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

EP 99/8830



REC'D 23 DEC 1999

WIPO

PCT

Bescheinigung

Die Hoechst Research & Technology Deutschland GmbH & Co KG in
Frankfurt am Main/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeich-
nung

"Verfahren zur Herstellung von Derivaten des Polyarylenvinylidenen"

am 15. Dezember 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Der Firmenname der Anmelderin wurde geändert in:
Aventis Research & Technologies GmbH & Co KG.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-
lichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole
C 08 G, C 09 K und H 01 L der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 19. August 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 198 57 661.7

Weniger

Elektrolumineszenzdisplays selbstleuchtend und benötigen daher keine zusätzliche rückwärtige Beleuchtungsquelle.

Eine typische Vorrichtung nach EP-A-0,423,283 besteht aus einer lichtemittierenden

Schicht in Form eines dünnen, dichten Polymerfilms (Halbleiterschicht), der mindestens ein konjugiertes Polymer enthält. Eine erste Kontaktschicht steht in Kontakt mit einer ersten Oberfläche, eine zweite Kontaktschicht mit einer weiteren

Oberfläche der Halbleiterschicht. Der Polymerfilm der Halbleiterschicht hat eine

genügend geringe Konzentration von extrinsischen Ladungsträgern, so daß beim

Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen den beiden Kontaktschichten

Ladungsträger in die Halbleiterschicht eingebracht werden, wobei die eine

Kontaktschicht positiv gegenüber der anderen wird, und die Halbleiterschicht

Strahlung aussendet. Die in solchen Vorrichtungen verwendeten Polymere sind

konjugiert. Unter konjugiertem Polymer versteht man ein Polymer, das ein

delokalisiertes Elektronensystem entlang der Hauptkette besitzt. Das delokalisierte

Elektronensystem verleiht dem Polymer Halbleitereigenschaften und gibt ihm die

Möglichkeit, positive und/oder negative Ladungsträger mit hoher Mobilität zu transportieren.

In EP-A-0,423,283 und der EP-A-0,443,861 ist als polymeres Material für die

lichtemittierende Schicht Poly(p-phenylvinyl) beschrieben, welches mit Alkyl-,

Alkoxy-, Halogen- oder Nitrosubstituenten am aromatischen Kern modifiziert werden

kann. Derartige Polymere sind seither in einer großen Anzahl von Studien

untersucht worden und gerade dialkoxysubstituierte PPVs sind schon sehr weit in

Richtung Anwendungsreife hin optimiert worden (vgl. z. B. J. Salbeck, Ber.

Bunsenges. Phys. Chem. 1996, 100, 1667). Allerdings kann die Entwicklung

derartiger Polymere keinesfalls als abgeschlossen betrachtet werden. So sind unter

anderem immer noch Verbesserungen hinsichtlich der Lebensdauer, der

Beständigkeit und auch der erzielbaren Farbe nötig. Die am weitesten entwickelte

obengenannte Polymerklasse, Dialkoxy-PPV, ist nämlich nur zur Emission orange-

roten Lichtes geeignet.

Verfahren zur Herstellung von Derivaten des Polyarylenvinylens

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von

Polyarylenvinylens. Diese konjugierten Polymere sind für

Elektrolumineszenzanwendungen geeignet.

Es besteht ein hoher industrieller Bedarf an großflächigen Festkörper-Lichtquellen für eine Reihe von Anwendungen, überwiegend im Bereich von Anzeigeelementen, der Bildschirmtechnologie und der Beleuchtungstechnik. Die an diese Lichtquellen gestellten Anforderungen können zur Zeit von keiner der bestehenden Technologien völlig befriedigend gelöst werden.

Als Alternative zu herkömmlichen Anzeige- und Beleuchtungselementen, wie Glühlampen, Gasentladungslampen und nicht selbstleuchtenden

Flüssigkristallanzeigeelementen, sind bereits seit einiger Zeit Elektrolumineszenz

(EL)-materialien und -vorrichtungen, wie lichtemittierende Dioden (LED), in Gebrauch.

Neben anorganischen Elektrolumineszenzmaterialien und -vorrichtungen sind seit etwa 30 Jahren auch niedermolekulare, organische Elektrolumineszenzmaterialien und -vorrichtungen bekannt (siehe z.B. US-A-3,172,862). Bis vor kurzem waren aber solche Vorrichtungen in ihrer praktischen Anwendbarkeit stark eingeschränkt.

In der EP-A-0,423,283 und der EP-A-0,443,861 sind Elektrolumineszenz-

vorrichtungen beschrieben, die einen Film aus einem konjugierten Polymer als

lichtemittierende Schicht (Halbleiterschicht) enthalten. Solche Vorrichtungen bieten

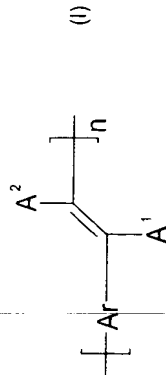
zahlreiche Vorteile, wie die Möglichkeit, großflächige, flexible Displays einfach und

kostengünstig herzustellen. Im Gegensatz zu Flüssigkristalldisplays sind

Die vorstehenden Polymeren sind nur in unbefriedigender Ausbeute zugänglich. Typische Polymerisationen ergeben typischerweise Ausbeuten von nur 70 % der Theorie, oft sogar nur weniger als 50 %.

Es besteht daher ein großer Bedarf an wirtschaftlichen Verfahren zur Herstellung von Polyarylenvinylenen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren der Formel (I)

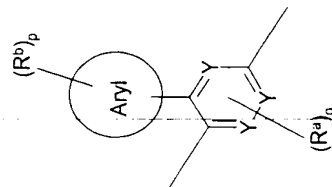


10

worin Ar die Bedeutung Ar¹ und/oder Ar² annehmen kann und

Ar¹ ein aromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls ein oder mehrfach mit C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₃-C₂₀-verzweigtem Alkyl, Phenyl oder Benzyl-Resten substituiert sein kann, und gegebenenfalls bis zu 4 Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff und Stickstoff im aromatischen Ringsystem enthalten kann, bedeutet,

Ar² für einen Rest der Formel



steht bei dem

20

Y der verschieden, CH oder N;

Aryl eine Arylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen;

R^a, R^b gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte oder

cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-,

-COO-, -O-CO-, -NR¹-, -(NR²R³)⁺-A⁺ oder -CONR⁴- ersetzt sein können

und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, CN, F, Cl oder eine Arylgruppe mit 4 bis 14 C-Atome, die durch einen oder

mehrere, nicht aromatische Reste R^a substituiert sein kann;

10 R¹, R², R³, R⁴ gleich oder verschieden aliphatische oder aromatische

Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 C-Atomen oder auch H bedeuten

A⁺ ein einfach geladenes Anion oder dessen Äquivalent;

q 0, 1 oder 2;

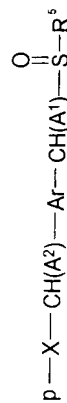
p 1, 2, 3, 4 oder 5 bedeutet,

15 A¹, A² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen C₁ bis C₂₀-kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuten

n 5 bis 50000, vorzugsweise 10 bis 20000, insbesondere 10 bis 15000

umfassend die Maßnahmen

20 a) Umsetzung von mindestens einem Monomeren der Formel (II)



worin

Ar die unter Formel (I) genannte Bedeutung hat,

X eine Abgangsgruppe, und

R⁵ ein unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein

25 verzweigtes Alkyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein cyclisches Alkyl,

wie Cyclohexyl, oder ein C₁-C₄-alkylsubstituiertes cyclisches Alkyl, wie

Cyclohexylmethyl, Phenyl oder Benzyl, die gegebenenfalls substituiert

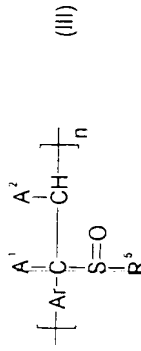
sein können, und/oder Heteroatome, wie O, N, Si enthalten können,

bedeutet,

30

5

mit einer Base in Gegenwart eines Alkohols als Lösungsmittel zur Verbindung der Formel (III)



5 worin Ar, A¹, A², R⁵ und n die vorstehende Bedeutung haben,

b) Erwärmen der Verbindung der Formel (III) unter Ausbildung einer polymeren Verbindung der Formel (I),

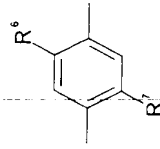
dadurch gekennzeichnet, daß in Maßnahme a) als Alkohol sekundäre und tertiäre Alkohole mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden.

10

Bevorzugt steht der Rest X für eine Abgangsgruppe wie Halogen, -O-Tosylat, -O-Mesylat oder -O-trifluoracetat.

15 In der Formel (I) steht p für para auf die beiden Methylenreste -CH₂- beiderseits des Restes Ar.

Bevorzugt werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Verbindungen der Formel (I) in denen Ar für die Struktureinheit



20

R⁶, R⁷ gleich oder verschieden sind, und Wasserstoff, ein unverzweigter Alkyl- oder Alkoxy-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein verzweigter Alkyl- oder Alkoxy-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl, wobei die vorstehend genannten Reste gegebenenfalls substituiert sein können, Halogen, insbesondere Chlor, Brom oder Fluor, Cyano, Nitro, oder einen Ester mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht.

25

6

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I) in denen Ar die vorstehende Bedeutung hat und R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für die Reste unverzweigter Alkoxy-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein verzweigter Alkoxy-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl, wobei die vorstehend genannten Reste gegebenenfalls substituiert sein können, Halogen, insbesondere Chlor, Brom oder Fluor, Cyano, Nitro, oder einen Ester mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht.

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I) in denen R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für die Reste unverzweigter Alkoxy-Rest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, ein verzweigter Alkoxy-Rest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, Phenyl, der durch ein oder mehrere, verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppen mit bis zu 20 C-Atomen substituiert sein kann, steht Bevorzugt steht R⁵ für n-, i-, s-, t-Butyl, i-Pentyl, Octyl, 3,6,9-trioxadecyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Chlorethyl, besonders bevorzugt n-Butyl und n-Octyl.

15

Die Herstellung der monomeren Verbindungen der Formel (II) ist in der deutschen Patentanmeldung 19840943.5 beschrieben.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten sekundären und/oder tertiären Alkoholen handelt es sich insbesondere um Alkohole mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen deren Siedepunkt bei Normaldruck < 300°C ist. Besonderes bevorzugt werden s-Butanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 3-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-butanol, 2,3-Butandiol, 2-Octanol, 3-Octanol, 2-Methyl-2-hexanol, 2-Methyl-3-hexanol, 5-Methyl-2-hexanol, Cyclohexanol, Regio- und Stereo-Isomere des Methylcyclohexanols, 1-Methylcyclohexanol, t-Butanol, 2-Phenyl-2-propanol wobei häufig auch Gemische vorteilhaft sind, insbesondere dann, wenn wie bei t-Butanol, das reine Lösungsmittel als Feststoff bei Raumtemperatur vorliegt.

25

Die Maßnahme b) kann einerseits ohne Lösungsmittel, z. B. in einem gegossenen und getrockneten Film, oder aber in einer Lösung, d.h. in Gegenwart eines Lösungsmittel ausgeführt werden. Die Art dieses Lösungsmittels kann gewählt werden aus der Gruppe von inerten Lösungsmitteln wie aromatische aromatische Lösungsmittel, wie Chlorbenzol, Xylole oder Toluol. Als besonders geeignet hat sich

30

Toluol erwiesen. Eine weitere Gruppe von inerten Lösungsmitteln sind Ether, z.B. t-Butylmethylether, Di-n-butylether, oder cyclische Ether, wie Tetrahydrofuran, Anisol, die besonders geeignet sind. Auch sind

Ketone (Aceton, Butanon, Cyclopentanon, Cyclohexanon), Sulfone (DMSO), Nitrile (Acetonitril, Benzonnitril), Ester (Butylacetat, Methylbenzoat), Lactone (Butyrolacton), Amide (DMF, N-Methylformamid) und Lactame (NMP, N-Methylcaprolactam) geeignet.

Lösungsmittel mit verschiedenen Funktionalitäten, wie Cyanessigsäureethylester oder 2-Methoxyethylacetat können auch vorteilhaft benutzt werden.

Weiterhin bevorzugte sind die unter Maßnahme a) aufgeführten speziellen Alkohole. Selbst polar-protische Lösungsmittel, wie n-Butanol, n-Propanol, Ethanol, Methanol oder Wasser lassen sich vorteilhaft einsetzen.

Häufig lassen sich auch Gemische der oben genannten Lösungsmittel vorteilhaft verwenden, wobei homogen mischbare Lösungsmittel besonders bevorzugt sind. In einer wirtschaftlich besonders attraktiven Ausführungsform wird die Maßnahme b) in situ ausgeführt, d. h. im selben Lösungsmittel in dem auch Maßnahme a) durchgeführt wird, wobei gegebenenfalls die Konzentration durch Einengen oder Verdünnen verändert werden kann.

Der Druck während beider Reaktionsschritte ist von untergeordneter Bedeutung und richtet sich vor allem nach dem Dampfdruck des Lösungsmittels bei der gewählten Temperatur.

Bei Maßnahme a) und b) ist durch Inertisieren mit einem Inertgas, wie Stickstoff oder Argon auf den Ausschluß von Sauerstoff zu achten.

Für die Maßnahme a) geeignete Basen sind anorganische oder organische Basen. Geeignete anorganische Basen sind NaOH, KOH und LiOH. Geeignete organische Basen sind sterisch gehinderte, wie Lithiumdiisopropylamid (LDA), Natrium-trimethylsilanoat, Bis(trimethylsilyl)kaliumamid, insbesondere jedoch Alkali-tert-Butanolate, wie KOtBu, NaOtBu und die Na- oder K-Alkoholate, der als

erwendeten Alkohole. Das kommerziell verfügbare NaOtBu liefert besondere gute Ergebnisse.

Die eingesetzte Menge an Base kann stark variieren, wobei pro Mol Monomer der Formel (II) bis zu 8 Äquivalente an Base eingesetzt werden können. Bevorzugt werden jedoch pro Mol Monomer der Formel (II) 0,85 bis 1,6 Äquivalente Base, insbesondere 0,95 bis 1,05 Äquivalente, eingesetzt. Dieses Verhältnis erweist sich als besonders vorteilhaft, da eine übermäßige Menge an Base zum Teil nur mit erheblichem Aufwand aus dem Endprodukt entfernt werden kann.

Reaktionstemperaturen und -zeiten für die Maßnahme b) lassen sich über einen weiten Bereich variieren, wobei generell bei einer kürzeren Reaktionszeit eine höhere Temperatur zu wählen ist. Bei Temperaturen bis +200°C sind die Reaktionszeiten zwischen 5 min und 48 h zu wählen. Bevorzugt sind Temperaturen größer 60°C, besonders bevorzugt wird bei der Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels eliminiert.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausbeuten an

Verbindungen der Formel (I) bezogen auf eingesetztes Monomer der Formel (II) beträchtlich gesteigert und betragen mehr als 80%, vorzugsweise sogar mehr als 85% der Theorie.

Beispiele

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff durchgeführt.

Molekulargewichte wurden durch Gelpermeationschromatographie (GPC) in THF gegen Polystyrolstandards (PS) bestimmt.

Beispiel 1

Polymerisation von 4-(Octylsulfinylmethyl)-3-methoxy-6-(3,7-dimethyloctyloxy)benzylchlorid und 4-(Octylsulfinylmethyl)-6-methoxy-3-(3,7-dimethyloctyloxy)benzylchlorid zu Precursor-Polymeren

2 mmol des Monomeren in 14 ml s-Butanol wurden durch ein Gas Einleiten von Stickstoff entgast. Eine Lösung oder Aufschlämmung von 0,25 g, 0,25 mmol t-Butanolat (0,25 g, 2,6 mmol) in 6 ml s-Butanol wurde auf einmal zugegeben. Eine Stunde später wurde die Reaktionsmischung unter kräftigem Rühren in 200 ml Eiswasser getropft. Die Mischung wurde mit 1 n Salzsäure neutralisiert und dreimal mit je 100 ml Chloroform extrahiert. Nach Aufkonzentrierung im Vakuum wird das Rohprodukt in 12,5 g Chloroform aufgenommen und die Lösung in 125 g eines Fällmittels, d.h. Mischung aus n-Hexan und Diethylether (1:1, w/w), getropft. Das ausgefallene Precursorpolymer wird abgesaugt, mit dem Fällmittel nachgewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die Ausbeute war praktisch quantitativ

GPC: $\overline{M}_w = 307.000$, Polydispersität 2,1

Konversion des Precursorpolymeren:

Poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)phenylen-1,4-vinyl-co-5-methoxy-2-(3,7-dimethyloctyloxy)phenylen-1,4-vinyl]

Das Precursorpolymer wurde 3 h in 50 ml Toluol (110°C) zum Rückfluß erhitzt. Nach Ausfällen in 300 ml Methanol werden 3,6 g des konjugierten Polymeren erhalten.

Ausbeute 98 % bezogen auf eingesetztes Monomer in Beispiel 1.

GPC: $\overline{M}_w = 560.000$, Polydispersität 3,8

Vergleichsbeispiel 1

2 g (4,6 mmol) einer 1:1 Mischung der Isomeren

a-Chlor-a'-n-butylsulfinyl-2-(3,7-dimethyloctyloxy)-5-methoxy-p-xylol und a-Chlor-a'-n-butylsulfinyl-2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-p-Xylol wurden in 25 ml NMP gelöst und die Lösung während einer Stunde mit Stickstoff gespült. 0,488 g (4,87 mmol., 1,05 eq.) NaOIBu wurden in 20 ml s-BuOH gelöst und die Lösung während einer Stunde mit Stickstoff gespült. Die NaOIBu Lösung wurde bei 23°C zur Lösung des Monomeren zugegeben. Eine Stunde danach wurde die Mischung in 100 ml H₂O gegeben und mit 0,1 n HCl neutralisiert. Die wäßrige Phase wurde mit 100 ml Chloroform extrahiert. Die

org. Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingeeengt: 0,36 g des rohen-intensiv gelben Precursorpolymeren wurden erhalten.

Konversion des Precursorpolymeren

Durch Erhitzen in 50 ml siedendem Toluol (110°C, 3 h) und Ausfällen in 300 ml Methanol wurden 0,28 g (14 %) des konjugierten Polymeren erhalten.

GPC: $\overline{M}_w = 654.000$, PD = 5,3.

Beispiel 2

7 g (0,0162 mol) einer 1:1 Mischung der Isomeren

a-Chlor-a'-n-butylsulfinyl-2-(3,7-dimethyloctyloxy)-5-methoxy-p-xylol und a-Chlor-a'-n-butylsulfinyl-2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-p-xylol wurden in 60 ml s-BuOH in einem 250 ml Dreihalskolben gelöst und mit Stickstoff gespült. Eine ebenso sauerstofffreie Lösung von 2,04 g NaOIBu (0,0214 mol) in 60 ml s-BuOH wurde bei 23°C zur Lösung zugegeben, und nach einer Stunde die Lösung in 300 ml H₂O eingetroppt. Nach Neutralisieren mit 0,1 n HCl wurde die wäßrige Phase mit 200 ml Chloroform extrahiert. Die org. Phase wurde über MgSO₄ im Vakuum konzentriert, wobei 6 g (0,0151 mmol = 93 %) des Precursor-Polymeren erhalten wurden.

GPC: $M_p = 2.18 \cdot 10^5$; $\overline{M}_w = 3.07 \cdot 10^5$; $\overline{M}_n = 1.47 \cdot 10^5$; PD = 2,08.

Konversion des Precursorpolymeren

Nach 3 h Behandeln in 50 ml siedendem Toluol (110°C) und Ausfällen in 300 ml Methanol wurden 3,9 g (0,0135 mol = 83 %) des konjugierten Polymeren erhalten.

GPC: $M_p = 4.42 \cdot 10^5$; $\overline{M}_w = 5.60 \cdot 10^5$; $\overline{M}_n = 1.47 \cdot 10^5$; D = 3,80.

Beispiel 3-5 und Vergleichsbeispiele 2-11

Polymerisation von *a*-Chlor-*a*'-octylsulfinyl-*p*-xylol

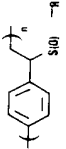

2 mmol des Monomeren wurden in 14 ml eines Lösungsmittels gelöst, und durch einstufiges Einleiten von Stickstoff entgast. Eine ebenso bei 30°C entgaste Lösung oder Aufschlammung von Natrium *t*-butanolat (0.25 g, 2.6 mmol) in 6 ml desselben Lösungsmittels wurde bei 30°C auf einmal zugegeben. Eine Stunde später wurde die Reaktionsmischung unter kräftigem Rühren in 200 ml Eiswasser getropft. Die Mischung wurde mit 1 n Salzsäure neutralisiert und dreimal mit je 100 ml Chloroform extrahiert. Nach Aufkonzentrierung im Vakuum wird das Rohprodukt in 12.5 g Chloroform aufgenommen und die Lösung in 125 g eines Fällmittels, d.h. Mischung aus *n*-Hexan und Diethylether (1:1, w/w), getropft. Das ausgefallene Precursorpolymer wird abgesaugt, mit dem Fällmittel nachgewaschen und im Vakuum getrocknet.

Beispiel	Lösungs-mittel	Ausbeute Precursor-Polymer (%)	Nichtpolymere Produkte (%)	$\bar{M}_w (\times 10^3)$	PD
Vergl. 2	CH ₂ Cl ₂	76	12	350	2.4
Vergl. 3	THF	81	12	735	3.9
Vergl. 4	DMSO	49	41	475	4.0
Vergl. 5	MMF	28	69	780	3.0
Beisp. 3	<i>s</i> -BuOH	88	8	238	2.0

Beispiel	Lösungs-mittel	Ausbeute Precursor-Polymer (%)	Nichtpolymere Produkte (%)	$\bar{M}_w (\times 10^3)$	PD
Vergl. 6	MeOH	0	100	--	--
Vergl. 7	EtOH	11	87	104	1.7
Vergl. 8	<i>n</i> -PrOH	30	62	118	1.7
Vergl. 9	<i>n</i> -BuOH	28	65	104	1.7
Vergl. 10	<i>n</i> -PentOH	42	56	84	1.7
Vergl. 11	<i>i</i> -PrOH	21	78	437	2.3
Bsp 4	<i>t</i> -BuOH	89	4	225	2.1
Bsp 5	<i>s</i> -PentOH	89	5	296	2.4

Beispiele 6-12

Polymerisation von verschiedenen α -Chlor- α' -alkylsulfanyl-*p*-xylol in *s*-Butanol unter Bedingungen gemäß Beispiel 3

		Precursor-Polymer Ausbeute (%)	\bar{M}_w ($\times 10^3$)	PD
Beispiel 6	R = <i>n</i> -Butyl	82	540	2.5
Beispiel 7	R = <i>n</i> -Octyl	88	238	2.0
Beispiel 8	R = <i>i</i> -Butyl	82	280	2.2
Beispiel 9	R = <i>i</i> -Pentyl	83	500	2.3
Beispiel 10	R = <i>s</i> -Bu	78	260	2.2
Beispiel 11	R = <i>t</i> -Bu	77	42	1.9
Beispiel 12	R = 	> 49 ^{b)}	435	2.2

b) Ausbeute: 80 % vor Ausfällung. Angabe bezieht sich auf isoliertes Polymer. Reste finden sich in der Flotte

Beispiel 12 und Vergleichsbeispiel 12-15

Polymerisation von α -Chlor- α' -*n*-butylsulfanyl-2,5-dimethyl-*p*-xylol unter Bedingungen gemäß Beispiel 3

	Lösungsmittel	T (°C)	Aq. Base	\bar{M}_w ($\times 10^3$)	PD	Ausbeute (%)
Vergl. 12	Monomethylformamid (MMF)	20	1.3	620	2.9	25
Vergl. 13	MMF : CH ₂ Cl ₂ (3 : 2)	20	1.3	632	2.6	25
Vergl. 14	Formamid : THF (3 : 1)	20	1.3	390	2.4	20
Vergl. 15	NMP	-10	1.3	192	1.9	55
Bsp. 13	<i>t</i> -Butanol	20	1.3	177	1.9	85
Bsp. 14	<i>s</i> -Butanol	20	1.3	773	2.6	90

Beispiel 15 und Vergleichsbeispiel 16-17

Polymerisation von a-Chlor-a'-n-butylsulfinyl-2,5-dimethoxy-p-xylo

unter Bedingungen gemäß Beispiel 3

	Lösungsmittel	T (°C)	äq. Base	\overline{M}_w (x 10 ³)	PD	Ausbeute (%)
Vergl. 16	MMF	20	1.3	267	1.8	35
Vergl. 17	NMP	-10	1.3	90	1.7	30
Bsp. 15	s-Butanol	20	1.3	133	1.9	75

Beispiel 16

10 Polymerisation von a-Chlor-a'-n-butylsulfinyl-2,5-chlor-p-xylo

unter Bedingungen gemäß Beispiel 3

Bei T =20°C, 1,3 Basenäquivalenten wurden 65 % des entsprechenden

Precursorpolymeren erhalten, das in der GPC ein Mw von 678.000 g/mol und eine PD

15 von 3,3 aufwies.

Beispiel 17

20 Polymerisation von a-Chlor-a'-butylsulfinyl-p-xylo

10.2 g (0.106 mol) NaOtBu gelöst in 240ml s-Butanol wurde in einem Guß zu einer mechanisch gerührten Lösung von 20 g (0.082 mol) a-Chlor-a'-butylsulfinyl-p-xylo in 570 ml s-Butanol gegossen. Nach weiteren 60 min Rühren wird die Mischung in 1,5 l

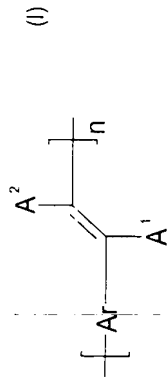
25 Eiswasser eingegossen, mit 1 n HCl neutralisiert und mit CHCl₃ extrahiert. Dieses wurde i.V. abdestilliert, der Rückstand in CHCl₃ aufgenommen und in Diethylether

ausg

Der im Vakuum getrocknete, weiße Feststoff ergibt 14.7 g (86 %) Precursor-Polymer.

Ein Lagerversuch im Tiefkühlschrank bei -18°C ergab keine Verfärbung, keine Gewichtsveränderung und keine Geruchsbelästigung.

1. Verfahren zur Herstellung von Polymeren der Formel (I)



worin Ar die Bedeutung Ar^1 und/oder Ar^2 annehmen kann und

Ar¹ ein aromatisches Ringsystem mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen, der

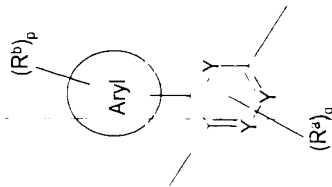
gegebenenfalls ein oder mehrfach mit C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₃-C₂₀-

verzweigtem Alkyl, Phenyl oder Benzyl-Resten substituiert sein kann, und

gegebenenfalls bis zu 4 Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff und

Stickstoff im aromatischen Ringsystem enthalten kann, bedeutet,

Ar^2 für einen Rest der Formel



steht bei dem

15 Y gleich oder verschieden, CH oder N:

Aryl eine Arylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen;

R^a, R^b gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte oder

cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein

oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, -CO-

-COO⁻, -O-CO-, -NR¹-, (NR²R³)⁺-A⁻, oder -CONR⁴- ersetzt sein können

und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, CN, F, Cl oder eine Arylgruppe mit 4 bis 14 C-Atome, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R^a substituiert sein kann,

R^1, R^2, R^3, R^4 gleich oder verschiedenen aliphatischen oder aromatischen

5 Kohlenwasserstoffreihe mit 1 bis 20 C-Atomen oder auch H bedeuten

A⁺ ein einfach geladenes Anion oder dessen Äquivalent;

q 0, 1 oder 2;

p 1, 2, 3, 4 oder 5 bedeutet,

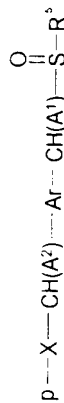
A^1, A^2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen C_1 bis C_{20} -

10 kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuten

5 bis 50000 bedeutet

umfassend die Maßnahmen

- a) Umsetzung von mindestens einem Monomeren der Formel (II)



15 worin

Ar die unter Formel (I) genannte Bedeutung hat,

X eine Abgangsgruppe, und

R^5 ein unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein

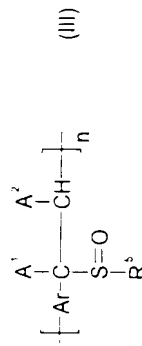
verzweigtes Alkyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein cyclisches Alkyl

oder ein C₁-C₄-alkylsubstituiertes cyclisches Alkyl, das gegebenenfalls

substituiert sein kann, und/oder Heteroatome, wie O, N, Si enthalten kann, bedeutet,

mit einer Base in Gegenwart eines Alkohols als Lösungsmittels

zur Verbindung der Formel (III)



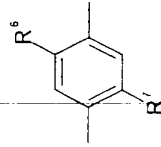
worin A^1 , A^2 , R^5 und n die vorstehende Bedeutung haben,

- b) Erwärmen der Verbindung der Formel (III) unter A einer polymeren Verbindung der Formel (I)

dadurch gekennzeichnet, daß in Maßnahme a) als Alkohol sekundäre und tertiäre Alkohole mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden.

5

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Verbindungen der Formel (I) um solche handelt, bei denen Ar für die Struktureinheit



worin

- 10 R⁶, R⁷ gleich oder verschieden sind, und Wasserstoff, ein unverzweigter Alkyl- oder Alkoxy-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein verzweigter Alkyl- oder Alkoxy-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl, wobei die vorstehend genannten Reste gegebenenfalls substituiert sein können, Halogen, insbesondere Chlor, Brom oder Fluor, Cyano, Nitro, oder einen Ester mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen steht.

15

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein sekundärer und/oder tertiärer Alkohol eingesetzt wird, dessen Siedepunkt bei Normaldruck < 300°C ist.

20

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkohol s-Butanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 3-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-butanol, 2,3-Butandiol, 2-Octanol, 3-Octanol, 2-Methyl-2-hexanol, 2-Methyl-3-hexanol, 5-Methyl-2-hexanol, Cyclohexanol, Regio- und Stereo-Isomere des Methylcyclohexanols, 1-Methylcyclohexanol, t-Butanol, 2-Phenyl-2-propanol oder Gemische derselben eingesetzt werden.

25

Zusammenfassung

HOE 98/F 135

Verfahren zur Herstellung von Derivaten des Polyarylenvinylidenen

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein ausgewähltes Verfahren zur Herstellung von Polyarylenvinylidenen. Diese konjugierten Polymere sind für Elektrolumineszenzanwendungen geeignet.

10

